

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-063865

(43)Date of publication of application : 28.02.2002

(51)Int.Cl.

H01J 49/10  
G01N 27/62

(21)Application number : 2000-246989

(71)Applicant : JEOL LTD

(22)Date of filing : 16.08.2000

(72)Inventor : FUJIMAKI SUSUMU

### (54) ESI IONIZATION DEVICE

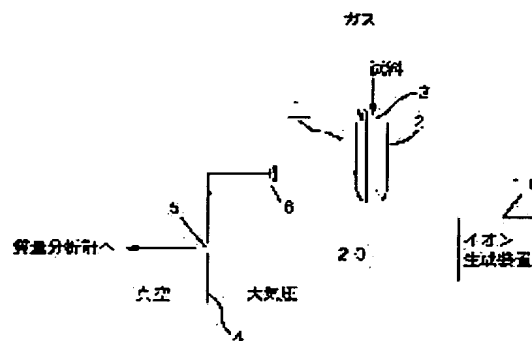
(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To reduce the valence number of the multivalent ion generated at an ESI ion source.

SOLUTION: Cations are generated at the ESI ion source 1 and move to an counter electrode 4. An ion generation device 10 generates anions with reversed polarity with respect to ions generated by the ESI ion source 1.

The anions generated by the ion generation device 10 move to the counter electrode 4. The cations generated at the ESI ion source 1 and the anions generated at the ion generation device 10 are mixed in a reaction space 20 and are made to react. With the above, the valence number of the positive multivalent ions generated at the ESI ion source 1 is enabled to reduce.

Such an ion generation device 10 is equipped with an electrode for corona discharge, and has an ion generating means similar to the APCI ion source, generating ions by the APCI method(atmospheric pressure chemical ionization).



### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2002-63865  
(P2002-63865A)

(43)公開日 平成14年2月28日(2002.2.28)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード(参考)
H 0 1 J 49/10		H 0 1 J 49/10	5 C 0 3 8
G 0 1 N 27/62		G 0 1 N 27/62	G

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 4 頁)

(21)出願番号 特願2000-246989(P2000-246989)

(22)出願日 平成12年8月16日(2000.8.16)

(71)出願人 000004271

日本電子株式会社  
東京都昭島市武蔵野3丁目1番2号

(72)発明者 藤巻 奨

東京都昭島市武蔵野3丁目1番2号 日本  
電子株式会社内

(74)代理人 100095980

弁理士 菅井 英雄 (外7名)

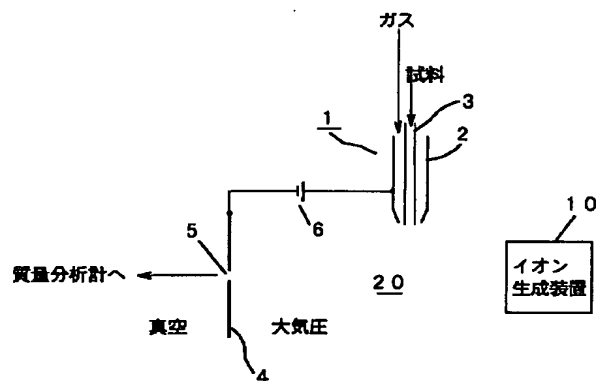
Fターム(参考) 5C038 G008 G011 GH02 GH08 GH11

(54)【発明の名称】 E S I イオン化装置

(57)【要約】

【課題】E S I イオン源で生成された多価イオンの価数を減らす。

【解決手段】E S I イオン源1では正イオンが生成されて対向電極4に移動する。イオン生成装置10は、E S I イオン源1で生成されるイオンとは逆極性の負イオンを生成する。イオン生成装置10で生成された負イオンは対向電極4に移動する。そして、E S I イオン源1で生成された正イオンと、イオン生成装置10で生成された負イオンは反応空間20で混合し、反応する。これにより、E S I イオン源1で生成された正の多価イオンの価数を減らすことができる。このようなイオン生成装置10は、コロナ放電電極を備え、A P C I 法(大気圧化学イオン化法: Atomspheric Pressure Chemical Ionization)によりイオンを生成するA P C I イオン源に類似したイオン生成手段で構成できる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】ESIイオン源と、

ESIイオン源で生成されるイオンの極性と反対極性のイオンを生成するイオン生成装置とを備え、

ESIイオン源で生成されたイオンと、イオン生成装置で生成されたイオンとを反応させてESIイオン源で生成されたイオンの価数を低減させることが可能となされていることを特徴とするESIイオン化装置。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ESIイオン化法により試料をイオン化するESIイオン化装置に関する。

【0002】

【従来の技術】質量分析計にイオンを導入するためのイオン源としては、EI法（電子衝撃法：Electron Impact）により試料をイオン化するEIイオン源、FAB法（高速原子衝撃法：Fast Atom Bombardment）により試料をイオン化するFABイオン源、マトリクスに試料を混合したものにレーザーを照射してイオン化するMALDI法（Matrix Assisted Laser Desorption Ionization）を用いたMALDIイオン源、ESI法（Electrospray Ionization）を用いたESIイオン源等種々のものが知られているが、蛋白質、ペプチド、核酸、糖、DNA、ポリマー、錯体等の極性が高く、高質量の化合物の質量分析に際してはESIイオン源が広く用いられている。

【0003】これは、極性が高く、高質量の化合物をESIイオン源でイオン化して質量分析を行った場合には、EIイオン源やFABイオン源でイオン化した場合に比較して高感度な分析を行うことができ、S/Nの良好なマススペクトルが得られるからである。このことから、ESIイオン源は高感度でS/Nの良いイオン源といわれている。また、MALDIイオン源も高分子量化合物の分析に広く用いられているが、MALDIイオン源では、測定対象の化合物が分解されてフラグメントイオンが多く生成されてしまうということがあり、フラグメントイオンが生成されることがないESIイオン源の方が望ましいものである。以上のようなことから、極性が高く、高質量の化合物の質量分析にはESIイオン源が広く用いられている。

【0004】ESIイオン源の構成は周知であるが、図3を参照して概略説明する。図3において、1はESIイオン源、2はニードル管、3はニードル細管、4は対向電極、5はオリフィス、6は電源を示す。ESIイオン源1は、ニードル管2の内部にニードル細管3が配置された構成を有している。ニードル管2とニードル細管3は同軸に配置される。ニードル管2とニードル細管3は共にステンレスで形成されている。ニードル細管3の内径は0.1mm程度、外径は0.2mm程度である。ニードル管2の先端のノズルは、対向電極4のオリフィス5

に対向して配置される。オリフィス5の径は数百マイクロン程度である。そして、ニードル管2と対向電極4との間には、電源6によって2〜3kV程度の高電圧が印加される。なお、ESIイオン源1は大気圧中に配置され、図の対向電極4の左側は真空ポンプにより高真空に保持されている。

【0005】さて、図に示す構成において、ニードル細管3には、液体クロマトグラフ等の送液手段から試料の溶液を送ると共に、ニードル管2とニードル細管3との間には窒素ガス等のガスを送る。このことによって、試料を含む溶液はガスによってスプレーされ、ニードル管2のノズル近傍の強電界によってイオン化される。これがエレクトロスプレーイオン化である。

【0006】そして、図3に示す場合にはニードル管2が対向電極4より高い電圧になされているので、生成されたイオンのうち正イオンのみが対向電極4に向かって大気圧中を移動し、対向電極4のオリフィス5によってサンプリングされて高真空中に移動して、最終的に質量分析計（図3には図示せず）に導入される。つまり、図3に示すESIイオン源1は正イオンを生成するイオン源である。なお、ESIイオン源で負イオンを生成して、質量分析計に導入する場合には、電源6の極性を図の反対とすればよい。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】種々のイオン源があることは上述した通りであるが、EIイオン源、FABイオン源、MALDIイオン源等のイオン源は1価イオンを生成するイオン源として知られている。従って、これらのイオン源を用いて質量分析を行った場合、得られるマススペクトルには、一つの化合物に対しては1つのピークしか現れないので、その解析は非常に容易である。

【0008】これに対して、従来のESIイオン源では、価数が2以上の多価イオンが多数生成されやすく、従ってマススペクトルには、一つの化合物について多くのピークが現れるので、マススペクトルの解析が面倒であるという問題があった。多価イオンは、高電圧の印加されたニードル細管3からエレクトロスプレーされることにより生成するものであり、特に、質量数が1000u程度以上の高質量化合物を試料として用いた場合に生じ易いものである。

【0009】従来のESIイオン源で生成したイオンを質量分析した場合のマススペクトルの例を図4に示すが、図に示すように被測定化合物Mについて多くのピークが現れており、どのピークが何価のイオンに対応するピークであるのかを解析するのは非常に面倒なものになる。なお、図4において左側の大きなピークに対して  $[M+15H]^{15+}$  と記載されているが、これは、このピークが、化合物Mにプロトンが15個付いた15価のイオンに対応するピークであることを示している。その

他のピークについても同様である。勿論、このようなことは解析の結果判明することであり、質量分析計から得られたマスペクトルには単にピークが現れているだけであることは当然である。

【0010】図4は一つの化合物Mを測定した場合のマスペクトルであり、その解析も比較的容易ではあるが、試料中に複数の被測定化合物が含まれている場合には、マスペクトル中の一つ一つのピークが、どの化合物の何価のイオンに対応するものであるかを解析するのは非常に面倒で、時間がかかるばかりでなく、解析を誤ってしまう可能性もあるものである。

【0011】そこで、本発明は、ESIイオン源で生成された多価イオンの価数を減らすことができるESIイオン化装置を提供することを目的とするものである。

【0012】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するために、本発明に係るESIイオン化装置は、ESIイオン源と、ESIイオン源で生成されるイオンの極性と反対極性のイオンを生成するイオン生成装置とを備え、ESIイオン源で生成されたイオンと、イオン生成装置で生成されたイオンとを反応させてESIイオン源で生成されたイオンの価数を低減させることが可能となされていることを特徴とする。

【0013】

【発明の実施の形態】以下、図面を参照しつつ発明の実施の形態について説明する。図1は本発明に係るESIイオン化装置の一実施形態を示す図であり、図中、10はイオン生成装置、20は反応空間を示す。図1において、図3に示すものと同じものには同一の符号を付している。

【0014】図1において、ESIイオン源1では上述のように正イオンが生成されて対向電極4に移動する。なお、ESIイオン源1が配置される方向は図1と図3とでは異なっているが、この配置角度の差は全く問題にはならないものである。

【0015】一方、イオン生成装置10は、ESIイオン源1で生成されるイオンとは逆極性のイオン、図1に示す場合は負イオンを生成するものであり、イオン生成装置10で生成された負イオンは対向電極4に移動する。そして、ESIイオン源1で生成された正イオンと、イオン生成装置10で生成された負イオンは反応空間20で混合し、反応する。このことによって、ESIイオン源1で生成された正の多価イオンの価数を減らすことができる。なお、図に示すように、反応空間20は大気圧にある。

【0016】このようなイオン生成装置10は、コロナ放電電極を備え、APCI法（大気圧化学イオン化法：Atmospheric Pressure Chemical Ionization）によりイオンを生成するAPCIイオン源に類似したイオン生成手段で構成できる。その構成例を図2に示す。図2にお

いて、11は筐体、12はノズル、13はファン、14は被イオン化ガス、即ちこのイオン生成装置でイオン化されるガスを筐体内に送入する被イオン化ガス送入部、15はコロナ放電電極、16は電源を示す。

【0017】筐体11は導電性の金属で形成されている。コロナ放電電極15と筐体11とは絶縁されている。電源16としては、1～5kV程度の高電圧を発生させるものを用いる。図2では、イオン生成装置10では負イオンを生成して反応空間20に送る場合を示しているので、コロナ放電電極15には電源16から1～5kV程度の負の高電圧が印加されている。

【0018】図2に示す状態で被イオン化ガスを被イオン化ガス送入部14から筐体11の内部に送入すると、筐体11の内部ではコロナ放電が起こっているため、このコロナ放電によって被イオン化ガスはイオン化される。被イオン化ガスとしては、空気、酸素、あるいは水蒸気等を用いればよく、空気をを用いた場合には、コロナ放電により $O_2^-$ 、 $O^-$ 、 $NO^-$ 、 $NO_x^-$ 等の負イオンが生成され、酸素を用いた場合には、 $O_2^-$ 、 $O^-$ 等の負イオンが生成され、また、水蒸気を用いた場合には、 $OH^-$ 、 $O^-$ 、 $HO_2^-$ 等の負イオンが生成される。

【0019】そして、筐体11の内部で生成された負イオンは、ファン13によってノズル12から反応空間20に送り出され、反応空間20においてESIイオン源1で生成された正イオンと混合し、反応する。従って、イオン生成装置10で生成された負イオンが、ESIイオン源1で生成された正の多価イオンと反応すれば、当該正イオンの価数は減少することになる。

【0020】なお、ESIイオン源1で負イオンを生成する場合には、イオン生成装置10では正イオンを生成することになるが、この場合には、図2のコロナ放電電極15に高電圧を印加する電源16の極性を逆にすればよい。また、図2に示す構成では、電源16の電圧を制御することにより負イオンの生成量を制御することが可能であり、更に、ファン13の風量を制御することによって、反応空間10への負イオンの導入量を制御することが可能である。

【0021】イオン生成装置10としては、図2に示す構成に限るものではないが、図2に示すように、大気圧状態でコロナ放電によってイオンを生成するものは構成も簡単で、コストも安く、小型であるので有効である。

【0022】以上のようなので、このESIイオン化装置によれば、ESIイオン源1で生成される多価イオンの価数を減らすことができ、その価数が減らされたイオンを質量分析計に導入して分析を行うことができるので、得られるマスペクトルのピークの数従来に比較して大幅に減らすことができ、マスペクトルの解析が容易となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係るESIイオン化装置の一実施形態

を示す図である。

【図2】イオン生成装置10の構成例を示す図である。

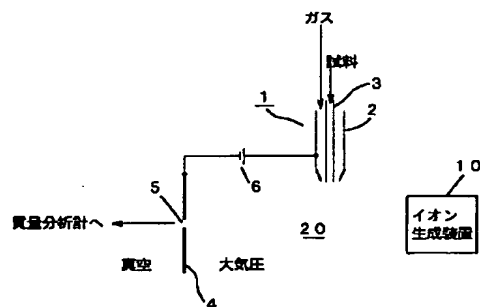
【図3】ESIイオン源の構成例を示す図である。

【図4】多価イオンを質量分析した場合に得られるマススペクトルの例を示す図である。

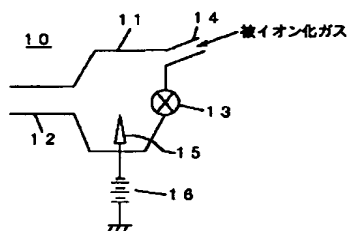
【符号の説明】

1…ESIイオン源、2…ニードル管、3…ニードル細管、4…対向電極、5…オリフィス、6…電源、10…イオン生成装置、11…筐体、12…ノズル、13…ファン、14…被イオン化ガス送入口、15…コロナ放電電極、16…電源、20…反応空間。

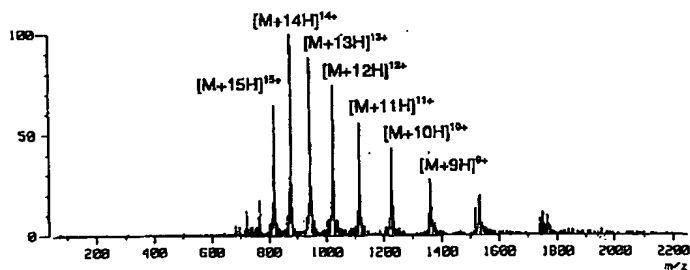
【図1】



【図2】



【図4】



【図3】

